

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-036949

(43)Date of publication of application : 10.02.1998

(51)Int.Cl.

C22C 38/00  
C22C 33/04  
H01F 1/053  
// C22C 33/02

(21)Application number : 09-108109

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 10.04.1997

(72)Inventor : SASAKI SHIRO  
HASEGAWA HIROSHI  
HIROSE YOICHI

(30)Priority

Priority number : 08113085 Priority date : 10.04.1996 Priority country : JP

## (54) ALLOY FOR RARE EARTH MAGNET AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably exhibit a high magnetic characteristics in which residual magnetization is high in an R-T-B alloy by controlling cooling conditions at the time of strip casting and reducing the volume ratio of R-enriched phases.

SOLUTION: An alloy molten metal having a compsn. contg., by weight, 27 to 34% R (one or more kinds among rare earth elements including Y), 0.7 to 1.4% B, and the balance T (transition metals essentially consisting of Fe) is cast by a strip casting method, and the average cooling rate from the m.p. of this alloy to 1000° C is regulated to  $\geq 300^{\circ}$  C/sec, and the average cooling rate from 800 to 600° C is regulated to  $\leq 1.0^{\circ}$  C/sec. In this way, a strong permanent magnet in which the volume ratio V(%) of phases other than R-enriched phases is regulated to  $\geq (138-1.6r)$  {where (r) denotes the content of R}, the average particle diameter of the main R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B phases is regulated to 10 to 100 $\mu$ m, the distance between the R-enriched phases is regulated to 3 to 15 $\mu$ m, and the maximum magnetic force product {(BH) MAX} is regulated to  $\geq 40$ MGOe class can easily be obtd.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36949

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 3		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
33/04			33/04	Z
H 0 1 F 1/053			33/02	J
// C 2 2 C 33/02			H 0 1 F 1/04	H

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-108109

(22) 出願日 平成9年(1997) 4月10日

(31) 優先権主張番号 特願平8-113085

(32) 優先日 平8(1996) 4月10日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 佐々木 史郎

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電  
工株式会社秩父研究所内

(72) 発明者 長谷川 寛

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電  
工株式会社秩父研究所内

(72) 発明者 広瀬 洋一

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電  
工株式会社秩父研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 希土類磁石用合金及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 残留磁化が高く、最大磁気エネルギー積の高い高性能の希土類磁石を安定して供給する。

【解決手段】 特定組成の希土類磁石用合金の溶湯を、ストリップキャストした後1000℃までの冷却速度を毎秒300℃以上とし、800℃から600℃間での冷却速度を毎秒1℃以下に制御して、R-リッチ相以外の相の体積率が(138-1.6r)以上(ただし、rは希土類元素の含有量)で、主相R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B相の平均結晶粒径が10~100μmで、Rリッチ相の間隔が3~15μmである金属組織とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 R (Y を含む希土類元素のうち少なくとも 1 種) を 27~34 wt %, B を 0.7~1.4 wt % 含み、残部が T (T は Fe を必須とする遷移金属) から成る組成を有し、R-リッチ相以外の相の体積率 V (%) が  $138-1.6r$  (ただし r は R の含有量) で、 $R_2T_{14}$  B 相の平均結晶粒径が  $10\sim100\mu m$ 、R リッチ相の間隔が  $3\sim15\mu m$  であることを特徴とする希土類磁石用合金。

【請求項 2】 合金組成が R (Y を含む希土類元素のうち少なくとも 1 種) を 28~33 wt %, B を 0.95~1.1 wt % 含み、残部が T (Fe を必須とする遷移金属) から成る組成であり、 $R_2T_{14}$  B 相の体積率 V' (%) が  $138-1.6r < V' < 95$  であり、 $R_2T_{14}$  B 相の平均結晶粒径が  $10\sim50\mu m$  で、R リッチ相の間隔が  $3\sim10\mu m$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の希土類磁石用合金。

【請求項 3】 合金組成が R (Y を含む希土類元素のうち少なくとも 1 種) を 30~32 wt %, B を 0.95~1.05 wt % 含み、残部が T (Fe を必須とする遷移金属) から成る組成であり、 $R_2T_{14}$  B 相の体積率 V' (%) が  $138-1.6r < V' < 95$  であり、 $R_2T_{14}$  B 相の平均結晶粒径が  $15\sim35\mu m$  で、R リッチ相の間隔が  $3\sim8\mu m$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の希土類磁石用合金。

【請求項 4】 合金組成が R (Y を含む希土類元素のうち少なくとも 1 種) を 27~30 wt %, B を 0.7~1.4 wt % 含み、残部が T (Fe を必須とする遷移金属) から成る組成であり、 $R_2T_{14}$  B 相の体積率 V' (%) が 91 以上であり、 $R_2T_{14}$  B 相の平均結晶粒径が  $15\sim100\mu m$ 、R リッチ相の間隔が  $3\sim15\mu m$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の希土類磁石用合金。

【請求項 5】 合金組成が R (Y を含む希土類元素のうち少なくとも 1 種) を 28~29.5 wt %, B を 1.1~1.3 wt % 含み、残部が T (Fe を必須とする遷移金属) から成る組成であり、 $R_2T_{14}$  B 相の体積率 V' (%) が 93 以上であり、 $R_2T_{14}$  B 相の平均結晶粒径が  $20\sim50\mu m$ 、R リッチ相の間隔が  $5\sim12\mu m$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の希土類磁石用合金。

【請求項 6】 R (Y を含む希土類元素のうち少なくとも 1 種) を 27~34 wt %, B を 0.7~1.4 wt % 含み、残部が T (Fe を必須とする遷移金属) から成る組成を有する合金溶湯をストリップキャスティング法で casting し、該合金の融点から  $1000^\circ C$  迄の平均冷却速度を  $300^\circ C/秒$  以上とし、 $800^\circ C$  から  $600^\circ C$  間の平均冷却速度を  $1.0^\circ C/秒$  以下とすることを特徴とする希土類磁石用合金の製造方法。

【請求項 7】 融点から  $1000^\circ C$  迄の平均冷却速度を  $500^\circ C/秒$  以上とし、 $800^\circ C$  から  $600^\circ C$  間の平均冷却速度を  $0.75^\circ C/秒$  以下とすることを特徴とする

請求項 6 に記載の希土類磁石用合金の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は希土類元素を含む永久磁石の原料用合金とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 希土類磁石は電子機器の小型高性能化に伴い、生産量は増加の一途をたどっている。特に Nd Fe B 系材料は Sm Co を凌ぐ高特性と原料面での優位性から、生産量は増加し続けており、その中でも磁気特性をさらに向上させた磁石へのニーズが高まりつつある。R-T-B 系磁石では磁性を担う強磁性相  $R_2T_{14}$  B 相の他に、非磁性で Nd 等の希土類元素の濃度の高い相 (R リッチ相と呼ぶ) が存在し、次の様な重要な役割を果たしている。

①融点が低く、磁石化工程の焼結時に液相となり、磁石の高密度化、したがって磁化の向上に寄与する。

②粒界の凹凸をなくし、逆磁区のニュークリエーションサイトを減少させ保磁力を高める。

③R リッチ相は非磁性であり主相を磁氣的に絶縁することから、保磁力を高める。

したがって、R リッチ相の分散状態が悪いために R リッチ相に覆われていない界面が存在すれば、その部分では局所的な保磁力低下によって角型性が悪化するとともに、焼結不良によって磁化も低下するため最大磁気エネルギー積の低下をもたらすことが知られている。

【0003】ところが、高特性磁石になるほど強磁性相である  $R_2T_{14}$  B 相の体積率を高める必要があるため、必然的に R リッチ相の体積率が減少し、部分的な R リッチ相不足を生じ、十分な特性が得られない場合が多い。そこで高特性材において R リッチ相不足による特性低下の防止方法に関する多くの研究が報告されており、それらは大きく 2 つのグループに分けられる。

【0004】1 つは主相  $R_2T_{14}$  B 相と R リッチ相を別々の合金から供給するものであり、一般に 2 合金法と呼ばれている。2 合金法は最終的な磁石組成は似通ったものでも、2 つの合金の組成の選択幅が広いこと、R リッチ相を供給する合金の組成、製法にも自由度が高いことから幾つか興味深い結果が報告されている。

【0005】例えば、粒界相合金として焼結温度において液相となる組成の非晶質合金を使用すれば、通常の一合金法で作成した原料合金よりも、粒界相が Fe リッチになっただけその粒界相の体積率を増加させることができるため、磁石製作時の R リッチ相の分散性が良好となり、磁気特性向上に成功している。また、非晶質合金の使用による粉末酸化の抑制も非常に有効に機能している

(E. Otsuki, T. Otsuka and T. Imai, 11th International Workshop on Rare Earth magnets and their Application s, vol. 1, p328(1990))。その他、R リッチ相を供給する合金を高 Co 組成として粉末酸化の抑制に成功した研

究も報告されている (M. Honshima and K. Ohashi, Journal of Materials Engineering and Performance P.218-222 vol.3(2) April 1994)。

【0006】もう一つは最終組成の合金をストリップキャスティング法により、従来の金型鑄造法よりも早い冷却速度で凝固させることで組織を微細化し、Rリッチ相が微細に分散した組織を有する合金を生成させるものである。合金内のRリッチ相が微細に分散しているため、粉碎、焼結後のRリッチ相の分散性も良好となり、磁気特性向上に成功している (特開平5-222488、特開平5-295490)。一方、 $R_2T_{14}B$ 相は初晶 $\alpha-Fe$ と液相との包晶反応で生成するため、R含有量が低下すると、 $\alpha-Fe$ が生成しやすくなる。 $\alpha-Fe$ は磁石製造時の粉碎効率の悪化を招き、焼結後の磁石に残存すれば特性の低下をもたらす。そこで、通常の金型鑄造法で溶製したインゴットの場合、高温で長時間にわたる均質化熱処理による $\alpha-Fe$ の消去が必要となる。しかし、ストリップキャスティング法により凝固速度を増加させ、包晶反応温度以下に過冷却できれば、 $\alpha-Fe$ 析出の抑制が可能となる。また、2合金法で一方の合金のR含有量を比較的少なくして、主に $R_2T_{17}$ 相からなる組織を生成する場合でも、ストリップキャスティング法により $\alpha-Fe$ 生成抑制、粉碎性向上が認められている。この際、主相系合金は前例よりもR含有量が増加するため、従来の鑄造法でも $\alpha-Fe$ の生成量は少ないものと考えられるが、ストリップキャスティング法によりRリッチ相の分散性が非常に良好な組織を生成し、粉碎性、粒度分布の向上がもたらされている (特開平7-45413)。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】以上のように2合金法とストリップキャスティング法、又はこれらの併用によって焼結後のRリッチ相の良好な分散がもたらされ、磁気特性の向上がなされたが、まだ充分に要求特性が満たされていない。本発明では、それら従来法にさらに改良を加える事で、残留磁化(B<sub>r</sub>)が高い高磁気特性を安定して発現することを目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者はR-T-B系合金の組織と磁気特性の関連について検討した結果、ストリップキャスティング時の冷却条件を制御することにより、Rリッチ相の体積率を減少させることによって、残留磁化が大きくなることを見出した。あるいはまた、鑄造後の熱処理により、Rリッチ相の体積率を減少させることによって、磁石化して評価した際に、残留磁化が大きくなる事実を見出した。この事実は2合金法の主相系合金をストリップキャスティング法で作製した際にも確認された。

【0009】また本発明者は、ストリップキャスト材も含めて、R-T-B系磁石合金インゴットではRリッチ相は結晶粒界に存在し、Rリッチ相の均一微細分布のた

めにはRリッチ相の間隔を小さくすること、すなわち結晶粒径を小さくすることが重要であるとされてきた従来の解析結果と異なり、Rリッチ相と結晶粒界とは必ずしも対応していないこと。また、良好な磁気特性を得るためには結晶粒径は大きく、かつRリッチ相の間隔は細かいことが必要であることを見出した。そして、鑄造時のインゴットの冷却条件を制御することによって、Rリッチ相の間隔を細かくする一方で、結晶粒径を大きめにすることが可能であることを見出している。

【0010】すなわち、本発明はR(Yを含む希土類元素のうち少なくとも1種)、T(Feを必須とする遷移金属)及びBを基本成分とする永久磁石の原料用合金と原料用合金の製造方法に於て、凝固速度の制御により、あるいは凝固後の冷却速度の制御によってRリッチ相の体積率、さらにはRリッチ相の間隔を適正化させること、さらに $R_2T_{14}B$ 相結晶粒径を制御することによって、残留磁化の増加をもたらすものである。

【0011】ここで、本発明の構成を詳細に記す前に $R_2T_{14}B$ 化学量論組成よりも若干Rリッチである一般的な主相系合金の凝固、熱処理による組織変化に関してNd-Fe-B3元系を例に説明する。通常の鋳型を使用した凝固の場合、特に冷却速度が遅くなるインゴットの厚さ方向の中央部近傍では、まず初晶 $\alpha-Fe$ が生成し、液相との2相共存状態となる。次に1155℃の包晶反応によって、 $\alpha-Fe$ と液相から $Nd_2Fe_{14}B$ 相を生成するが、反応速度が冷却速度と比較して遅いため、 $\alpha-Fe$ は $Nd_2Fe_{14}B$ 相内部に残存する。その後、温度低下に従い液相から $Nd_2Fe_{14}B$ 相が排出され、液相は体積率が減少すると共に、組成もNdリッチ側に変化し、最終的に液相は665℃の3元共晶反応で $Nd_2Fe_{14}B$ 相、Ndリッチ相、Bリッチ相の3相に凝固する。

【0012】しかし、ストリップキャスティング法等により凝固速度を増加した際には、先に触れたように合金溶湯を包晶反応温度以下まで過冷却可能となるため、 $\alpha-Fe$ の生成を抑制し、液相から $Nd_2Fe_{14}B$ 相を直接生成可能となる。また、その後の冷却も速く、液相から $Nd_2Fe_{14}B$ 相が十分生成される以前に凝固するため、平衡状態図で予想されるよりも $Nd_2Fe_{14}B$ 相の体積率は少なく、高温域での液相に相当するNdリッチ相のNdの濃度は低く、Ndリッチ相の体積率は増加する。以上、Nd-Fe-B3元系を例に説明したが、一般のR-T-B系に拡張しても反応温度等の多少の相違は存在するものの同様に変化することが知られている。

【0013】次に本発明の構成を以下に詳細に記す。

#### (1) Rリッチ相以外の相の体積率

本発明は、Rリッチ相以外の相の体積率V(%)が138-1.6r以上(rは重量%で示したR含有量)であることを特徴とする。ここで、Rリッチ相以外の相とは、主相である $R_2T_{14}B$ 相、Bリッチ相、その他合金組成によって出現する $R_2T_{17}$ 相等の主相 $R_2T_{14}B$ 相よりも希土

類含有量の少ない相を総称して示す。先に説明したようにストリップキャスティング法等により凝固速度を増加した際には、平衡状態図で予想されるよりも、Rリッチ相が増え、 $R_2T_{14}$  B相の体積率は減少する。本発明の合金ではストリップキャスティング法を採用しさらに鑄造後の冷却条件を最適化することにより、 $\alpha-Fe$ の生成を防止し、かつRリッチ相の体積率を減少させ、主相の体積率を増加させると同時に、微細なRリッチ相が分布した組織としていることを特徴とする。

【0014】本発明は原料合金のRリッチ相の体積率が磁石の残留磁化向上に寄与する点に着目した。Rリッチ相不足で焼結性が低下しない範囲内で、 $R_2T_{14}$  B相の体積率が大きく、Rリッチ相の体積率が小さいほど、磁石の残留磁化は増加する。ここでR含有量が低いほどRリッチ相は減少し、 $R_2T_{14}$  B相を主体としたRリッチ相以外の相の体積率が増加する。平衡状態図から主相 $R_2T_{14}$  B相の体積率を推定して、実験により確認した結果、本発明の効果をもたらすRリッチ相以外の相の体積率Vは、重量%で示したRの含有量rに対して変化し、残留磁化が高くなり好ましいVの範囲は $V > (138 - 1.6r)$  となることが判明した。また、rが30 (wt%)程度以上と比較的大きい場合には、残留磁化と焼結性とのバランスから、主相 $R_2T_{14}$  B相の体積率を $V'$  (%)とすると、 $V'$  としては $(138 - 1.6r) < V' < 95$  であることが好ましいことが判明した。また、2合金法に於いては主相系合金の希土類量は、希土類量の多い粒界相系合金と混合して使用するために、一般に30 (wt%)以下と小さい。その場合でも $V' > 91$ が好ましい。さらに好ましくは $V' > 93$ である。一方、粒界相系合金は、本特許に記す合金よりも希土類量が大きく、組織も大きく異なるため、特にここで規定するものではない。

【0015】先に従来技術で取り上げた特開平7-176414では主相系合金のRリッチ相の減少は、単に焼結性の低下による残留磁化の低下をもたらすとしているが、本発明では、焼結性の低下をもたらすほど、Rリッチ相の体積率が減少しない範囲内であれば、残留磁化が増加することを確認している。

【0016】(2)  $R_2T_{14}$  B相の平均結晶粒径

$R_2T_{14}$  B相の短軸方向の平均結晶粒径が $10 \sim 100 \mu m$ であることを特徴とする。主相の結晶粒径が $10 \mu m$ 以下であると、磁場成形用の粉末粒径 $3 \sim 5 \mu m$ に微粉砕したとき粉砕粒径の中に結晶粒界が存在する粉末粒子の割合が多くなる。したがって、そのような粉末粒子には方位の異なる2つ以上の主相が存在することになり、配向性を低下させ残留磁化の低下を招く。そのため、平均結晶粒径は大きい方が都合が良い。一方、 $100 \mu m$ 以上ではストリップキャスティング法の高冷却速度の効果が薄れ、 $\alpha-Fe$ 析出等の弊害を招く。より好ましくは、rが30程度以上と比較的大きい場合には、 $10 \sim$

$50 \mu m$ 、さらに好ましくは $15 \sim 35 \mu m$ である。一方、rが比較的少ない2合金法の主相系合金としては、 $20 \sim 50 \mu m$ が最も好ましい。

【0017】主相の各結晶粒は合金をエメリー紙で研磨した後、アルミナ、ダイヤモンド等を使用してバフ研磨した面を偏光顕微鏡で観察することにより容易に識別可能である。偏光顕微鏡では磁気Kerr効果により、入射した偏光が強磁性体表面の磁化方向に応じた偏光面の回転を生じて反射するため、各結晶粒から反射する偏光面の相違が明暗として観察される。

【0018】(3) Rリッチ相の間隔

Rリッチ相の間隔が $3 \sim 15 \mu m$ であることを特徴とする。Rリッチ相の間隔が $15 \mu m$ 以上であると、Rリッチ相の分散状態が悪くなり、磁場成形用の粉末粒径 $3 \sim 5 \mu m$ に微粉砕したとき、Rリッチ相が存在する粉末粒子の割合が減少する。したがって、磁場成形後のRリッチ相の分散状態も悪化して、焼結性の低下を招き、磁石化後の磁化、保磁力の低下をもたらす。また、Rリッチ相の偏在は部分的な保磁力の低下をもたらす。磁石化後の角型性の低下をもたらす。一方、 $3 \mu m$ 以下である場合は、凝固速度が速すぎる場合に相当し、結晶粒の微細化といった弊害をもたらす。より好ましくは、rが30程度以上と比較的大きい場合には、 $3 \sim 10 \mu m$ 、さらに好ましくは $3 \sim 8 \mu m$ である。一方、rが比較的少ない2合金法の主相系合金としては、 $5 \sim 12 \mu m$ が最も好ましい。

【0019】Rリッチ相は、合金をエメリー紙で研磨した後、アルミナ、ダイヤモンド等を使用してバフ研磨した面を走査型電子顕微鏡(SEM)の反射電子線像により観察できる。Rリッチ相は主相よりも平均原子番号が大きいので、反射電子線像では、主相よりも明るく観察される。そしてRリッチ相の間隔は、例えばストリップ断面の観察において、ロール面あるいは自由面に平行に線分を引き、その線分が横切ったRリッチ相の数で、線分の長さを割ることにより求めることができる。

【0020】(4) 製造方法

第1は、ストリップキャスト法で作製したことを特徴とする。特に、ストリップキャスト後、融点から $1000^\circ C$ までの平均冷却速度を $300^\circ C/秒$ 以上とし、 $800 \sim 600^\circ C$ での冷却速度を $1.0^\circ C/秒$ 以下とすることを特徴とする。ストリップキャスティング法によれば、 $\alpha-Fe$ の存在しない薄片状合金の作製が可能であり、最近、装置の改良も進み生産性も向上してきた。結晶粒径と $\alpha-Fe$ の生成有無に影響するのは、凝固速度や包晶温度近傍までの高温域での冷却速度と考えられる。結晶粒径を大きくするためにはこれらの冷却速度が遅い方が望ましく、一方 $\alpha-Fe$ の生成を防止するためには速い方が望ましい。また、Rリッチ相の間隔はこれら高温域での冷却速度とさらに共晶温度域に近いより低温域までの冷却速度に依存し、これらの冷却速度が速いほどよ

り小さく、微細に分布することになる。以上から最適な組織を得るためには、最適な冷却条件が存在することになる。

【0021】広範囲の実験を行った結果、融点から1000℃までの平均冷却速度は300℃/秒以上、より好ましくは500℃/秒以上とすれば良いことが知られた。300℃/秒以下では $\alpha$ -Feが生成し、またRリッチ相の間隔も広く、微細な組織とならない。ロールから離脱する前のストリップの冷却速度に最も大きく影響する要因としてストリップ厚さが挙げられる。融点から1000℃までの平均冷却速度を300℃/秒以上とし、かつ最適な結晶粒径とRリッチ相の間隔を有した組織とするためには、ストリップ厚さは0.15~0.60mmとするのが良い。より好ましくは0.20~0.45mmである。ストリップの厚さが0.15mm以下では、凝固速度が速くなりすぎてしまい、結晶粒径が好ましい範囲よりも小さくなってしまふ。冷却速度の正確な測定は困難であるが、簡易的には次のようにして求められる。ロールから離脱した直後のストリップの温度は、簡単に測定可能であり、700~800℃程度である。そこで、温度降下値を溶湯がロールに供給されてから、離脱、温度測定するまでの時間で割れば、その温度範囲での平均冷却速度を求めることができる。この方法により融点から800℃までの平均冷却速度が求められる。本方法を含めて、通常の凝固、冷却過程に於いては、高温域ほど冷却速度は大きい。そのため、前記した方法によって、融点から800℃までの平均冷却速度が、300℃/秒以上であることが確認できれば、融点から1000℃での冷却速度も300℃/秒以上であると言える。なお、冷却速度の上限を正確に規定するのは困難であるが、10<sup>4</sup>℃/秒程度以下であることが好ましいと思われる。

【0022】ストリップキャスト法では冷却速度が数百~数千℃/秒と速いため、先に説明したように、Rリッチ相の体積率が平衡状態図で予想されるよりも高い組織が得られ、従来はそのような組織は好ましいものとして受入れられてきた。しかし、本発明ではRリッチ相以外の相の体積率を高めるため、800~600℃の冷却速度を1.0℃/秒以下、好ましくは0.75℃/秒以下として液相からの $R_2Ti_4B$ 相の生成を促進することとした。800~600℃の冷却速度が1.0℃/秒を越え、液相のRリッチ相から $R_2Ti_4B$ 相が十分に生成しきれない内に凝固してしまい、結果としてRリッチ相の体積率が多くなるため、本発明の主旨から外れる。また、この冷却速度の制御により、Rリッチ相の間隔を適度に大きくする効果ももたらされる。

【0023】本発明ではロールから落下する際の温度を700℃以上として、その後に適度に保温可能な工程を有することで800~600℃での冷却速度の制御が可能となる。

【0024】また、本発明の合金を得る他の方法として、ストリップキャスト法により鑄造冷却した後に、800~600℃で熱処理することによっても同様の効果が得られる。この熱処理は $\alpha$ -Fe消去を目的とした均質化熱処理よりも低温短時間であるため、装置的、生産効率面での弊害は少ない。鑄造片が薄いため熱処理時間は通常10分以上あれば良く、3時間を超える必要はない。熱処理雰囲気は酸化を防止するため、真空又は不活性雰囲気とする必要がある。熱処理後の冷却は600℃程度までを徐冷とするのが好ましい。

【0025】なお、最近ストリップキャスト材に関する発明が幾つか報告されている。一つは、やはり特定の冷却速度により、所望の組織を生成するものである(特開平8-269643)。それは、溶湯をロールにて2×10<sup>3</sup>℃/sec~7×10<sup>3</sup>℃/secの1次冷却にて鑄片温度700~1000℃に冷却後、ロール離脱後に前記鑄片を合金の固相線温度以下に50~2×10<sup>3</sup>℃/minの2次冷却速度にて冷却し、平均短軸結晶粒径3~15μmの $R_2Ti_4B$ 相と5μm以下のRリッチ相とが、微細に分散した組織を形成し、配向度の低下及び磁石化の際の粉碎時の微粉化、粉末の酸化を防止し、磁気特性の向上に成功したものである。

【0026】一方、本発明も鑄造時の冷却速度を高温域と低温域に分けて規定して、所望の組織を生成し、磁気特性の向上をもたらしている。しかし、本発明の合金組織は、 $R_2Ti_4B$ 相の平均結晶粒径は10~100μmで、特開平8-269643の3~15μmとは異なる。また、Rリッチ相についても、本発明では、その間隔を3~15μmとしたのに対し、特開平8-269643ではその大きさのみにしか触れていない。そして、特開平8-269643では低温域にあたる2次冷却速度が遅いと、結晶粒が成長し、焼結磁石のiHcの低下を招くとしている。そして、好ましい2次冷却速度は、50℃/min~2×10<sup>3</sup>℃/minであり、この冷却速度の上限も量産性の面から設定されたものであり、特性面から規定されたものではない。一方、本発明では、高温域、低温域のそれぞれの冷却速度を制御して、 $R_2Ti_4B$ 相の結晶粒径は大きく、Rリッチ相はその間隔を狭く、体積率を小さくしたものであり、例えば800から600℃での低温域の冷却速度は、特開平8-269643の50℃/min~2×10<sup>3</sup>℃/min(0.83~33.3℃/sec)とは反対に遅くして、1.0℃/sec以下、好ましくは0.75℃/sec以下としたもので、鑄造後の熱処理の有効性にも触れており、全く異なったものである。

【0027】もう一つはストリップキャスト法で得た薄板を800~1100℃で熱処理し、表層部の硬化除去、次工程での水素吸蔵処理における合金の崩壊性を速め微細化を促進するものである(特開平8-264363)。しかし、合金組織についての規定はなく、好ましい熱処理の範囲も本発明の600から800℃とは異なる。

## 【0028】

【作用】本発明は、R（Yを含む希土類元素のうち少なくとも1種）、T（Feを必須とする遷移金属）及びBを基本成分とする永久磁石用の原料用合金と原料用合金の製造方法に於て、合金中のRリッチ相以外の相の体積率を凝固速度、または凝固後の熱処理によって増加すること、また $R_2T_{14}B$ 相結晶粒径の制御によって、さらにRリッチ相の間隔を制御することにより、焼結磁石化後の残留磁化の増加をもたらしたものである。

【0029】ここで各合金中のRリッチ相の体積率が、磁石の残留磁化に影響を及ぼす原因について考察する。Rリッチ相の体積率が大きい時は、Rリッチ相が非平衡状態で多量に存在する。そして一般的に磁石の製造工程で一般的に採用されている水素解砕を行う際、Rリッチ相は優先的に水素を吸収し、脆化し、そのような作用によりRリッチ相がクラックの優先的な発生伝播経路となる。したがって、結果として、Rリッチ相の体積率と分布状態が微粉砕後の粉末の形状、粒度分布に影響し、結果として磁場成形時の配向度に影響すると推定することも可能である。実際にRリッチ相の間隔が $3\mu m$ 程度以下になると、粉末の形状が角ばったものとなる傾向を確認している。

## 【0030】

## 【実施例】

（実施例1）合金組成が、Nd：30.7重量%、B：1.00重量%、Co：2.00重量%、Al：0.30重量%、Cu：0.10重量%、残部鉄になるように、鉄ネオジム合金、金属ディスプロシウム、フェロボロン、コバルト、アルミニウム、銅、鉄を配合し、アルゴンガス雰囲気中で、アルミナるつぼを使用して高周波溶解炉で溶解し、ストリップキャスト法により、厚さ約0.33mmのストリップを生成した。この際、キャストロールから離脱した高温のストリップを、保温効果の大きい断熱材で作製した箱の中に1時間保持した後、水冷構造を有する箱の中に入れて常温まで急冷した。断熱箱中でのストリップの温度変化を箱に設置した熱電対で測定した結果、断熱箱に落下した時の温度は $710^{\circ}C$ であった。その後、 $600^{\circ}C$ に到達するまでに8分が経過した。したがって、 $800^{\circ}C$ から $710^{\circ}C$ までの冷却に要する時間を無視しても、 $800\sim 600^{\circ}C$ の平均冷却速度は毎秒 $0.56^{\circ}C$ であり、実際にはこれより低くなる。一方、融点から $800^{\circ}C$ までの冷却速度は、断熱箱に落下するまでに要する時間より毎秒 $400^{\circ}C$ 以上であった。また、ロール上のストリップの温度を放射温度計で測定した結果から、融点から $1000^{\circ}C$ までの冷却速度は毎秒 $1000^{\circ}C$ 以上であることが判った。得られたストリップの断面組織を偏光顕微鏡で観察した結果、主相 $R_2Fe_{14}B$ 相の平均結晶粒径は約 $28\mu m$ であった。また、走査型電子顕微鏡の反射電子線像を観察した結果、Rリッチ相は結晶粒界と主相粒内に筋

状、あるいは一部粒状となって存在し、その間隔は約 $5\mu m$ であった。その他Bリッチ相と思われる比較的希土類含有量の少ない相が少量存在していた。Rリッチ相以外の相の体積率Vと主相 $R_2Fe_{14}B$ 相の体積率V'を画像処理装置を用いて測定した結果、それぞれ、92%、91%であった。

【0031】次に同合金に室温にて水素を吸蔵させ、 $600^{\circ}C$ にて水素を放出させた。この混合粉をブラウンミルで粗粉砕し、粒径 $0.5mm$ 以下の合金粉末を得、次にジェットミルで微粉砕し、 $3\sim 5\mu m$ の平均粒径からなる磁石粉を得た。得られた微粉末を $15kOe$ の磁場中にて $1.5ton/cm^2$ の圧力で成形した。得られた成形体を真空中 $1050^{\circ}C$ で4時間焼結した後、1段目の熱処理を $850^{\circ}C$ で1時間、2段目の熱処理を $520^{\circ}C$ で1時間行なった。得られた磁石の磁気特性を表1に示す。

【0032】（比較例1）実施例1と同じ組成となるように、実施例1と同様にストリップキャスト法により、厚さ約0.33mmの合金ストリップを生成した。この際、キャストロールから離脱した高温のストリップを直接、水冷構造を有する箱の中に入れて常温まで急冷した。箱中でのストリップの温度変化を箱に設置した熱電対で測定した結果、箱に落下した時の温度は $710^{\circ}C$ であった。その後、 $600^{\circ}C$ に到達するまでに要した時間は15秒であった。一方、 $800^{\circ}C$ から $710^{\circ}C$ の冷却に要した時間は、ストリップが箱に落下するまでに要した時間よりも短くなるため、最大でも2秒程度である。したがって、それを加えても $800\sim 600^{\circ}C$ の平均冷却速度は毎秒 $12^{\circ}C$ であり、実際にはこれよりも大きくなる。一方、融点から $800^{\circ}C$ までの冷却速度は、実施例1と相違ない。その断面の組織を偏光顕微鏡で観察した結果、主相 $R_2Fe_{14}B$ 相の平均結晶粒径は約 $28\mu m$ であった。また、走査型電子顕微鏡の反射電子線像を観察した結果、Rリッチ相は結晶粒界と主相粒内に筋状、あるいは一部粒状となって存在し、その間隔は約 $2\mu m$ であった。Rリッチ相以外の相の体積率Vと主相 $R_2Fe_{14}B$ 相の体積率V'を画像処理装置を用いて測定した結果、ともに87%であった。次にこの合金を用いて、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製し、その磁気特性を表1に示す。

【0033】（実施例2）実施例1と同じ組成となるように、実施例1と同様にストリップキャスト法により、厚さ約0.33mmの合金ストリップを生成した。ロールから離脱したストリップは実施例1と同様の断熱材で作製した箱の中に薄く広げるように堆積させた。その状態で1時間保持した後、水冷構造を有する箱の中に入れて常温まで急冷した。断熱箱中でのストリップの温度変化を箱に設置した熱電対で測定した結果、断熱箱に落下した時の温度は $710^{\circ}C$ であった。その後、 $600^{\circ}C$ に到達するまでに要した時間は4分10秒であ



った。したがって、800～600℃の平均冷却速度は毎秒0.80℃以下である。一方、融点から800℃までの冷却速度は、実施例1と相違ない。その断面の組織を偏光顕微鏡で観察した結果、主相 $R_2Fe_{14}B$ 相の平均結晶粒径は約28μmであった。また、走査型電子顕微鏡の反射電子線像を観察した結果、Rリッチ相は結晶粒界と主相粒内に筋状、あるいは一部粒状となって存在し、その間隔は約4μmであった。その他Bリッチ相と思われる比較的希土類含有量の少ない相が少量存在していた。Rリッチ相以外の相の体積率Vと主相 $R_2Fe_{14}B$ 相の体積率V'を画像処理装置を用いて測定した結果、それぞれ、91%、90%であった。次にこの合金を用いて、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製し、その磁気特性を表1に示す。

【0034】(比較例2) 実施例1と同じ組成となるように、実施例1と同様にストリップキャスト法により、主相系合金のストリップを生成した。この際、注湯速度を減少させたため、ストリップの厚さは約0.13mmであった。ロールから離脱したストリップは実施例1と同様に断熱材で作製した箱の中に1時間保持した後、水冷構造を有する箱の中に入れて常温まで急冷した。断熱箱中でのストリップの温度変化を箱に設置した熱電対で測定した結果、断熱箱に落下した時の温度は630℃であった。その後、600℃に到達するまでに要した時間は3分であった。したがって、800～600℃の平均冷却速度は毎秒1.1℃以下である。一方、融点から800℃までの冷却速度は、毎秒500℃以上であった。その断面の組織を偏光顕微鏡で観察した結果、主相 $R_2Fe_{14}B$ 相の平均結晶粒径は約12μmであった。また、走査型電子顕微鏡の反射電子線像を観察した結果、Rリッチ相は結晶粒界と主相粒内に筋状、あるいは一部粒状となって存在し、その間隔は約4μmであった。Rリッチ相以外の相の体積率Vと、主相 $R_2Fe_{14}B$ 相の体積率V'を画像処理装置を用いて測定した結果、それぞれ、91%、90%であった。

【0035】(比較例3) 実施例1と同じ組成となるように、水冷機構を有する鉄製鑄型を用いて、厚さ25mmのインゴットを作製した。その断面の組織を偏光顕微鏡で観察した結果、主相 $R_2Fe_{14}B$ 相の平均結晶粒径は約150μmであった。しかし、走査型電子顕微鏡の反射電子線像を観察した結果、インゴット全体に多量のα-Feが存在していたため、磁石は作製しなかった。

【0036】(実施例3) 合金組成として、NdとDyの含有量がそれぞれ30.8重量%、1.2重量%であり、その他の成分及び含有量は実施例1と同じ組成となるように、実施例1と同様の条件でストリップキャスト法により、約0.33mmの合金ストリップを生成し、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製した。この際の冷却速度、合金組織、焼結磁石の特性を併せて表1に示す。

【0037】(実施例4) 2合金法に於いて、主相系合金は組成がNd:28.0重量%、B:1.09重量%、Al:0.3重量%、残部鉄になるように、実施例1と同様にしてストリップキャスト法で、厚さ約0.35mmのストリップを生成した。この際の冷却速度、合金組織を表1に示す。一方、粒界相系合金は組成がNd:38.0重量%、Dy:10.0重量%、B:0.5重量%、Co:20重量%、Cu:0.67重量%、Al:0.3重量%、残部鉄になるように、鉄ネオジム合金、金属ディスプロシウム、フェロボロン、コバルト、銅、アルミニウム、鉄を配合し、アルゴンガス雰囲気中で、アルミナるつぼを使用して高周波溶解炉で溶解し、遠心鑄造法により、厚さ約10mmのインゴットを生成した。次に主相系合金85重量%と粒界相系合金15重量%を混合し、室温にて水素を吸蔵させ、600℃にて水素を放出させた。この混合粉をブラウンミルで粗粉碎し、粒径0.5mm以下の合金粉末を得、次にジェットミルで微粉碎し、3.5μmの平均粒径からなる磁石粉を得た。得られた微粉末を15kOeの磁場中にて1.5ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。得られた成形体を真空中1050℃で4時間焼結した後、1段目の熱処理を850℃で1時間、2段目の熱処理を520℃で1時間行なった。得られた磁石の磁気特性を表1に併せて示す。

【0038】(比較例4) 実施例4と同じ組成となるように、実施例4と同様にしてストリップキャスト法により、厚さ約0.35mmの主相系合金のストリップを生成した。この際、キャストロールから離脱した高温のストリップを直接、水冷構造を有する箱の中に入れて常温まで急冷した。この際の冷却速度、合金組織を表1に示す。次にこの主相系合金と実施例4で作製した粒界相系合金を用いて、実施例4と同様の方法で焼結磁石を作製し、その磁気特性を表1に併せて示す。

【0039】

【表1】



	R含有量	平均冷却速度			組織				磁気特性		
		融点~1000℃ (℃/秒)	融点~800℃ (℃/秒)	800~600℃ (℃/秒)	V	V'	主相平均粒径 (μm)	Rリッチ相 間隔(μm)	B <sub>r</sub> (KG)	iH <sub>c</sub> (kOe)	(BH) <sub>MAX</sub> (MGoe)
実施例1	30.7	>1000	>400	<0.56	92	91	28	5	13.6	12.0	44.3
" 2	30.7	未測定	>400	<0.80	91	90	28	4	13.6	12.2	43.6
" 3	32.0	未測定	>400	<0.69	90	89	25	5	13.0	16.6	40.2
" 4	28.0	未測定	>400	<0.33	95	94	35	8	13.1	14.3	40.8
比較例1	30.7	未測定	>400	>12	87	87	28	2	13.2	12.2	41.9
" 2	30.7	未測定	>500	<1.1	91	90	9	4	13.3	12.1	42.2
" 3	30.7	金属鋳造法			*	*	150	30	-	-	-
" 4	28.0	未測定	>400	12	87	87	35	3	12.6	14.4	38.0

V' : 主相の体積率

V : Rリッチ相以外の相の体積率

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、最大磁力積（（BH）MAX）が40MGoe級以上の強力な永久磁石を容易に得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の合金の結晶粒径を示す偏光顕微鏡組織写真（倍率200倍）。

【図2】実施例1の合金のRリッチ相の分散状態を示す反射電子顕微鏡組織写真（倍率200倍）。

10 【図3】比較例1の合金のRリッチ相の分散状態を示す反射電子顕微鏡組織写真（倍率200倍）。

【図4】比較例2の合金の結晶粒径を示す偏光顕微鏡組織写真（倍率200倍）。

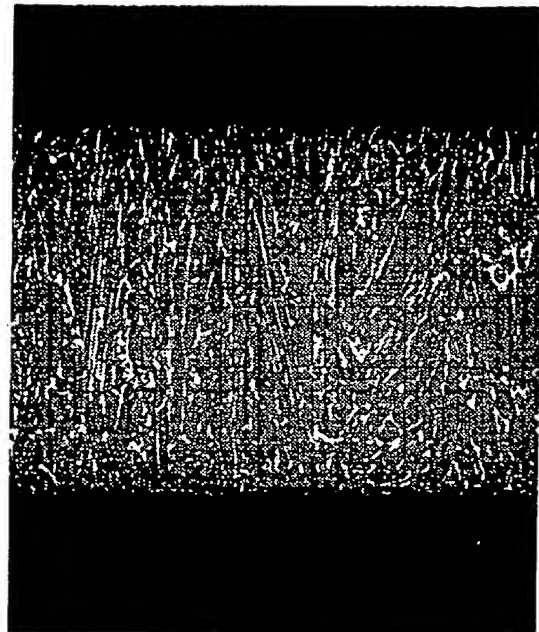
【図1】

図面代用写真



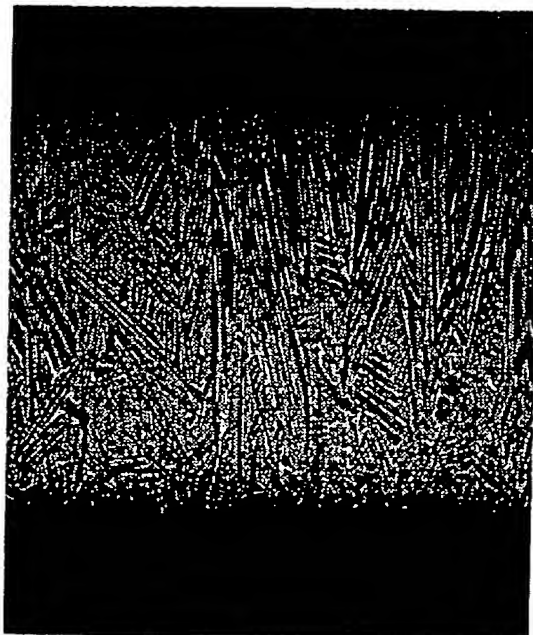
【図2】

図面代用写真



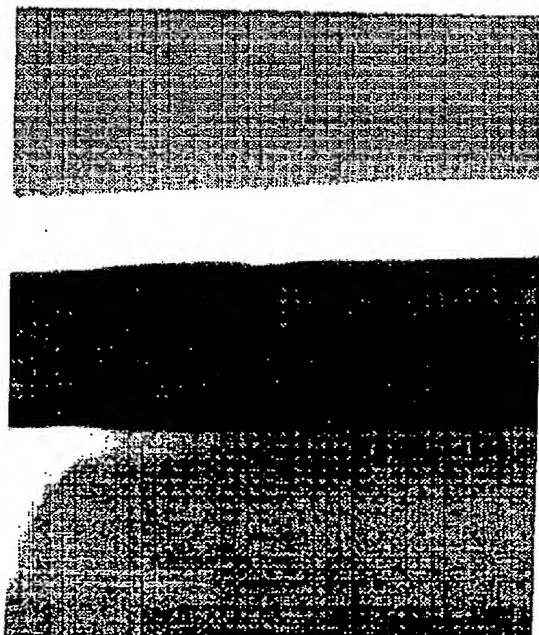
【図3】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真



BEST AVAILABLE COPY